

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИИМИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ 4,4'-ОКСИДАНИЛИНА И ДИАНГИДРИДОВ 3,3',4,4'-БЕНЗОФЕНОНТЕТРАКАРБОНОВОЙ И ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТ

**Р.Н. Базиева** — Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0009-0004-2569-8262. Эл. почта: r.bazieva@ispm.ru

**А.И. Рыжков** — Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-8362-6217. Эл. почта: ryzhkov@ispm.ru

**М.О. Костенко** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия, ORCID: 0000-0002-7151-678X. Эл. почта: kostenko@supercritical.ru

**О.О. Паренаго** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-4329-3662. Эл. почта: oparena@scf-tp.ru

**Н.В. Садовская** — Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ, «Курчатовский институт». Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-5716-5880, Эл. почта: nataly\_sadovska@mail.ru

**А.А. Панин** — Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-9748-3445. Эл. почта: panin@ipc.ac.ru

**А.Ю. Цегельская** — Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-4604-2295. Эл. почта: tsegelskaya@ispm.ru

**А.А. Кузнецов** — Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0001-7527-2869. Эл. почта: kuznetsov@ispm.ru (для переписки)

© 2025 г. Поступила в редакцию 07.11.2025 г. Прошла рецензирование 14.11.2025 г.  
Принята к публикации 14.11.2025 г.

Синтезированы две серии полиимидных аэрогелей (ПИ АЭ) на основе 4, 4'-оксидаанилина (ODA) и двух диангидридов: 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоневой кислоты (BTDA) и пиромеллитовой кислоты (PMDA) путем низкотемпературной поликонденсации в диметилформамиде пар мономеров ODA-BTDA и ODA-PMDA с добавлением сшивающего агента — 1,2,3-трис-(4-аминофенил)-бензола (ТАВ), химической имидизацией *in situ* в растворе и последующей сушкой ПИ геля сверхкритическим (СК) CO<sub>2</sub>. Получены ПИ АЭ с удельной поверхностью до  $S_{уд} = 230 \text{ м}^2/\text{г}$ . Изучено влияние химической структуры ангидрида и содержания ТАВ на усадку и величину удельной поверхности синтезированных ПИ АЭ. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфологическая структура ПИ АЭ. Проведено сравнение значений удельной поверхности  $S_{уд}$  для образцов, полученных при сушке геля СК-CO<sub>2</sub> с предварительной заменой растворителя (ДМФА) на ацетон и без замены растворителя. Установлено, что сушка без замены растворителя показывает более высокие значения  $S_{уд}$ , чем с его заменой. Проведение стадии сушки без предварительной замены растворителя значительно сокращает общую продолжительность процесса получения ПИ АЭ.

**Ключевые слова:** полиимиды, аэрогели, поликонденсация, химическая имидизация, сшивающий агент, полиимидные аэрогели, сверхкритическая сушка.

## ВВЕДЕНИЕ

Полимерные аэрогели (АЭ) — мезопористые материалы с открытыми порами на основе природных и синтетических полимеров, имеющие следующие структурные характеристики: плотность 0,05—0,2 г/см<sup>3</sup>; общая пористость 80—95 %; удельная поверхность от нескольких десятков до нескольких сотен м<sup>2</sup>/г; средний размер пор в диапазоне (условно) от 10 до 100 нм [1—7]. По сравнению с хорошо известными неорганическими АЭ полимерные АЭ имеют ряд преимуществ, главное из которых — отсутствие хрупкости; оно связано с наличием у полимеров специфических релаксационных свойств, которые отсутствуют у большинства неорганических материалов. Именно это обеспечивает полимерным АЭ столь необычное сочетание свойств как прочность, эластичность и т. п., которые во многих случаях ранее не удавалось получить. АЭ на основе полимеров могут найти потенциально широкое применение в таких областях как авиация и космическая техника, микроэлектроника, медицина.

В отличие от методов получения неорганических гелей, синтезируемых по золь-гель технологии, получение полимерных АЭ обычно включает проведение реакции полимеризации или поликонденсации, приводящей к формированию трехмерной сетки. Образование полимерного геля возможно также за счет трансформации раствора полимера путем изменения температуры или термодинамического качества растворителя. Ключевая стадия процесса получения полимерных АЭ — удаление растворителя из сформированного геля. Его осуществляют в режиме, по возможности позволяющем сохранить ажурную морфологическую структуру полимера. Для этой цели применяют лиофильную сушку или постепенную замену растворителя на осадитель, преимущественно, с низкой температурой кипения (спирт, гексан) и т. п. Однако наилучших характеристик АЭ удастся достичь с использованием сушки сверхкритическими (СК) флюидами.

Впервые возможность использования СК-флюидов для получения АЭ была продемонстрирована в пионерской работе С. Кистлера в 1931 г. [8]. Им были получены образцы АЭ на основе как ряда неорганических веществ, так и некоторых природных полимеров. В качестве СК-флюидов в этой работе были применены спирт, эфир и пропан. Впоследствии в связи с бурным развитием СК-технологий, для СК-сушки гелей стали применять почти исключительно СК-СО<sub>2</sub> [2—7, 9—15]. К настоящему времени описано получение АЭ из полимеров различного химического строения [2—7, 16]. Имеются сведения о том, что некоторые типы АЭ уже производятся в промышленном масштабе [17].

По сравнению с другими полимерными АЭ, аэрогели на основе полиимидов (ПИ) проявляют некоторые дополнительные весьма ценные свойства: они имеют более широкий диапазон работоспособности (от криогенных температур до 300—350 °С), высокие показатели механической прочности, в ряде случаев, гибкости, химической стойкости, огнезащищенности и т. п. Интенсивно развиваются исследования в области полимерных композиционных материалов на основе полиимидных АЭ [18—21].

Полиимидные АЭ (ПИ АЭ) впервые были синтезированы группой японских исследователей в 2007 г. [22] по методу, включающему три стадии. На первой стадии проводили поликонденсацию диангидрида и диамина, взятых

в разных соотношениях с получением олигоаминокислоты с ангидридными концевыми группами. На второй стадии добавляли сшивающий агент 1,3,5-трис(4-аминофенил)бензол, затем проводили термическую имидизацию. На третьей стадии осуществляли сушку полученного геля СК-СО<sub>2</sub> при давлении 16 МПа и 80 °С в течение 3-х ч.

В последующие годы количество публикаций в области ПИ АЭ стремительно выросло и продолжает увеличиваться, особенно за счет работ, проводимых в КНР. К настоящему времени имеется несколько обзоров [1, 23—25], по которым можно проследить за развитием данного научного направления. В то же время, необходимо отметить, что большинство публикаций следует отнести к рецептурной химии. В них, в основном, описываются варианты использования различных комбинаций мономеров и сшивающих агентов для улучшения той или иной характеристики. Основные направления работ связаны с разработкой подходов, позволяющих получить высокую удельную поверхность, минимизировать усадку и повысить механические свойства.

Анализ имеющихся в литературе данных показывает, что свойства конечных ПИ АЭ зависят от большого количества факторов [9, 10, 12, 15, 19, 21]. К ним относятся химическое строение и концентрации исходных мономеров и сшивающего агента, свойства растворителя, время хранения геля, параметров операции замены растворителя, и т.д. Сравнительно мало информации фундаментального характера, относящейся к механизму формирования ПИ-гелей в ходе химической реакции, а также их сушки с использованием СК-СО<sub>2</sub>. Так, например, известно, что для ПИ-гелей на основе некоторых исходных мономерных пар в одном и том же растворителе наблюдается большая усадка (до 40 об. %), а для других — нет. Высказаны лишь предположения о влияющих на усадку факторах, но нет однозначного понимания механизма формирования гелей. В большинстве работ, в которых используют сушку СК-СО<sub>2</sub>, перед ней проводят операцию замены растворителя (обычно — N-метилпирролидона) на ацетон, совместимый с СК-СО<sub>2</sub>. Неоднозначны также данные по влиянию содержания сшивающего агента на конечные характеристики ПИ АЭ. Повидимому, необходимо проводить дополнительные систематические исследования.

В связи с этим цель настоящей работы — синтез двух серий полиимидных аэрогелей на основе одного диамин (4,4'-оксиданилина, ОДА) и двух диангидридов 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислот (БФДА) или пиромеллитовой кислоты (ПМДА) низкотемпературной поликонденсацией в присутствии сшивающего агента — 1,2,3-трис(4-аминофенил)бензола (ТАФБ) — с последующей химической имидизацией в растворе и сушкой ПИ-геля СК-СО<sub>2</sub>, и выяснение влияния на величину усадки и удельную поверхность синтезированных ПИ АЭ, химического строения ангидрида, содержания сшивающего агента, а также использования дополнительной стадии замены растворителя перед СК-сушкой геля.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Использованные в работе диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислот (БФДА), диангидрид пиромеллитовой кислоты (ПМДА) фирмы «Aldrich» прогревали в твердом состоянии при температуре выше температуры

плавления ангидридов  $T_{пл}$  219 °С и 283 °С соответственно. 4,4'-Оксидианилин (ОДА) очищали сублимацией в вакууме,  $T_{пл}$  191 °С.

1,3,5-Трис(4-аминофенил)бензол (ТАФБ) синтезировали по методике [26].  $T_{пл}$  263 °С. Структура подтверждена методом  $^1\text{H}$  ЯМР.

N-Дметилформамид (ДМФА) квалификации «ч.» сушили и перегоняли над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в вакууме непосредственно перед синтезом,  $T_{кип}$  153 °С; уксусный ангидрид (УА) использовали без дополнительной очистки; пиридин сушили над КОН и перегоняли,  $T_{кип}$  114—116 °С.

### Методика синтеза полиимидных гелей

Для получения ПИ АЭ на первой стадии проводили низкотемпературную поликонденсацию ОДА и БФДА(ПМДА) в среде ДМФА с общей концентрацией мономеров 5 мас. %. Мольное соотношение БФДА(ПМДА)/ОДА/ТАФБ варьировали таким образом, чтобы общее соотношение всех введенных ангидридных и аминогрупп было равным 1 : 1. Синтез проводили при комнатной температуре. Типовая методика приведена ниже на примере получения образца 2 (табл. 1).

В стеклянный реактор, оснащенный магнитной мешалкой и отверстием для подачи инертного газа, добавляли ОДА (0,3845 г, 0,00192 моль) и ДМФА (18 мл). Затем к раствору добавляли БФДА (0,5884 г, 0,002 моль), перемешивали до полного растворения и добавляли раствор ТАФБ (0,02 г, 0,0576 ммоль) в 2 мл ДМФА. В течение нескольких минут вязкость раствора заметно возрастала. После этого вводили циклизующую смесь: УА (1,5 мл, 0,016 моль, мольное соотношение 8 : 1 к звеньям БФДА) и пиридин (0,33 мл, 0,004 моль, молярное соотношение 2 : 1 к звеньям БФДА). Полученный раствор разливали в полипропиленовые формы, закрывали и выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре. Гелеобразование наблюдалось через 20—25 мин после заполнения форм.

Аналогичным образом были синтезированы другие образцы ПИ-гелей с долей ТАФБ (в расчете по аминогруппам) 0, 4, 20, 50, 75 и 100 мол. % (табл. 1).

Химическое строение полученных продуктов определяли методом ИК-спектроскопии. Для этого образцы геля, синтезированные в ДМФА, диспергировали в воде при сильном перемешивании, промывали спиртом и сушили в вакууме при 80 °С в течение 2 ч. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре «Bruker», модель «Equinox 55/S» в диапазоне 400—4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Таблица 1

Мольные соотношения и загрузки для синтеза ПИ

ПИ №	Доля ТАФБ, мол. %	$n$ , моль $10^{-4}$ (ТАФБ)	$m$ , г (ТАФБ)	$n$ , моль $10^{-2}$ (БФДА)	$m$ , г (БФДА)	$n$ , моль $10^{-3}$ (ОДА)	$m$ , г (ОДА)
1	0	—	—	0,2	0,5884	2	0,4005
2	4	0,576	0,02	0,2	0,5884	1,92	0,3845
3	20	2,88	0,1	0,2	0,5884	1,6	0,3204
4	50	3,63	0,1265	0,1	0,2942	0,5	0,2002
5	75	5,41	0,1898	0,1	0,2942	0,25	0,05
6	100	9,64	0,3373	0,1	0,2942	—	—

### Получение полиимидного аэрогеля с заменой растворителя

В экспериментах, указанных особо (образец 3.2, табл. 2), перед проведением сушки СК- $\text{CO}_2$  проводили замену ДМФА на ацетон путем последовательного выдерживания геля в смеси растворителей ДМФА /ацетон при процентном объемном соотношении 75/25, 50/50, 25/75, 0/100. Продолжительность выдерживания в смеси каждого состава составляла 12 ч.

### Сушка геля сверхкритическим $\text{CO}_2$

Сушку образцов гелей проводили методом сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ) в потоке  $\text{CO}_2$  на установке, схема которой представлена на рис. 1.

Перед проведением процесса сушки экстракционную ячейку (5) с краном (6) устанавливали вертикально, кран закрывали. Образцы гелей извлекали из шприцов, взвешивали, измеряли их длину и диаметр штангенциркулем. С целью минимизации повреждений геля при его загрузке в ячейку и при дальнейшей подаче в систему  $\text{CO}_2$  ячейку предварительно заполняли ДМФА на ~ 95 % объема, после чего образцы геля переносили в ячейку. Ячейку закрывали, помещали в воздушный термостат, присоединяли к системе. Ячейку выдерживали в термостате около 30 мин для выхода ее температуры на целевое значение ( $40^\circ\text{C}$ ).

СК-сушку проводили следующим образом: кран (6) открывали, при этом  $\text{CO}_2$  из баллона (1) поступал в охлаждающий теплообменник (2), где его температуру понижали до  $-2^\circ\text{C}$  с целью перехода в жидкое состояние. Сжиженный  $\text{CO}_2$  подавали в систему плунжерным насосом (3) со скоростью 3 г/мин. Выходящий из насоса поток нагревали проточным нагревателем (4) до температуры приблизительно на  $10^\circ\text{C}$  выше температуры термостата, что с учетом дальнейших теплотерь позволило получить необходимую температуру на входе в ячейку. Давление в ячейке поддерживали регулятором обратного давления (7) марки Drastar 077 (республика Корея), величина давления составляла 15 МПа. Процесс сушки проводили в течение 3 ч при скорости добавления  $\text{CO}_2$  3 мл/мин. Поток, выходящий из регулятора давления, направляли в сепаратор с целью улавливания растворителя, а также иных компонентов (остатков мономеров, олигомеров, иных примесей), извлеченных из матрицы полиимидного геля перед сбросом  $\text{CO}_2$  в атмосферу. Высушенные образцы

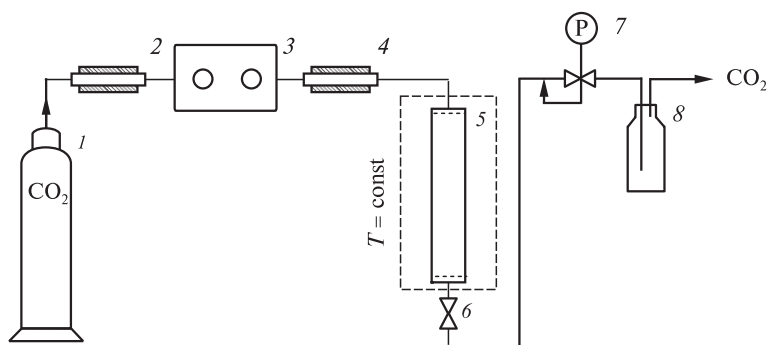


Рис. 1. Схема установки СФЭ:

1 — баллон  $\text{CO}_2$ ; 2 — охлаждающий теплообменник; 3 — насос; 4 — проточный нагреватель; 5 — экстракционная ячейка; 6 — игольчатый вентиль; 7 — регулятор обратного давления; 8 — сепаратор

ПИ АЭ извлекали из экстракционной ячейки, взвешивали и измеряли их длину и диаметр для последующих расчетов плотности и усадки.

### Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Морфологическую структуру образцов аэрогелей исследовали с использованием растрового электронного микроскопа с полевым катодом JSM7500F (Япония), при ускоряющем напряжении 5 кВ; разрешение составляло порядка 5 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полиимидов проводили в соответствии со схемой (рис. 2). Она включает низкотемпературную поликонденсацию пар мономеров ОДА—БФДА и ОДА—ПМДА с образованием олигомеров амидокислоты заданной средней степени полимеризации (путем варьирования соотношения мономеров) с концевыми ангидридными группами, *in situ* реакцию полученных олигомеров с введенным сшивающим агентом ТАФБ, и *in situ* реакцию химической имидизации ПАК с образованием конечного полиимида.

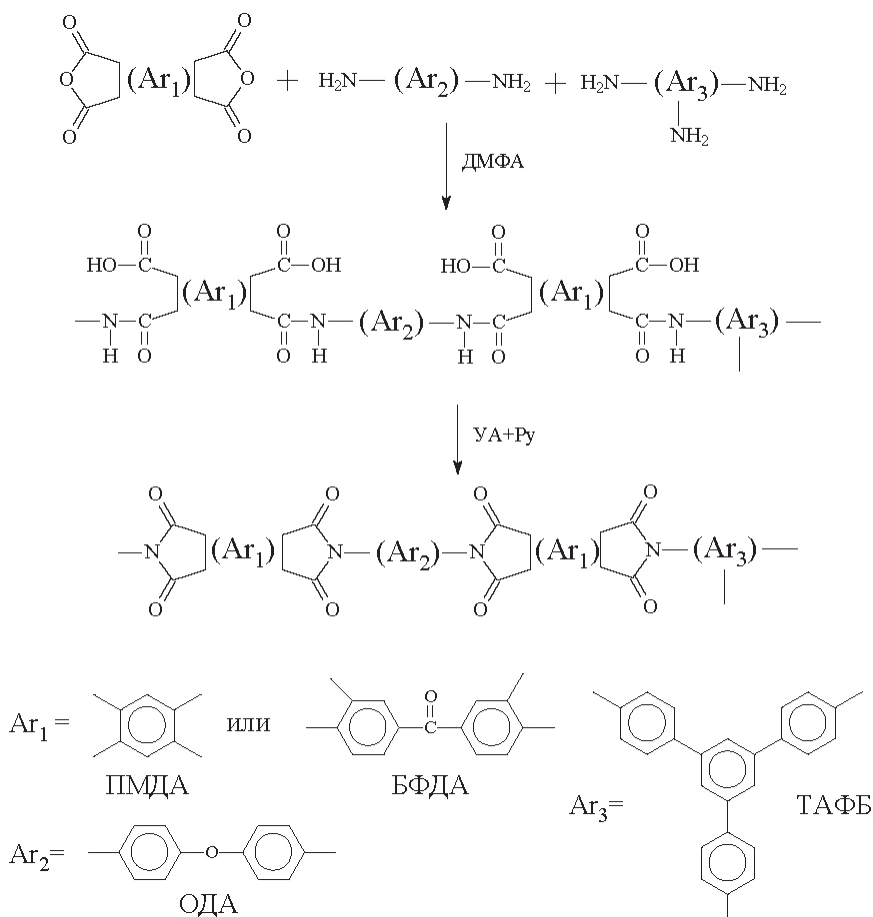


Рис. 2. Схема синтеза ПИ и структура мономеров

Гелеобразование реакционной массы происходит в цилиндрических формах, по которым она была разлита сразу после добавления в реакционную систему циклизирующей смеси. Через 20–30 мин после этого наблюдалось гелеобразование. Подобранные условия синтеза обеспечивают образование полиимида в виде устойчивого во времени полупрозрачного геля желтого (ОДА—БФДА) или светло-коричневого (ОДА—ПМДА) цвета во всем объеме реакционной массы.

На рис. 3 (см. цв. вкладку) приведены ИК-спектры полученных образцов ПИ АЭ. Присутствие полос поглощения в области 1380 (колебания связи C—N в имидном цикле), 1720 и 1780 см<sup>-1</sup> (асимметричные и симметричные валентные колебания связи C=O в имидном цикле соответственно) и отсутствие полосы C=O полиамидокислотных звеньев в области 1670 см<sup>-1</sup> доказывают, что полученные ПИ АЭ являются полностью имидизованными продуктами.

Дальнейшую обработку геля с использованием СК—СО<sub>2</sub> проводили через 24 ч после его образования. Эту обработку осуществляли по двум вариантам: без замены растворителя («прямая» сушка) и с предварительной заменой растворителя.

Для характеризации структуры аэрогелей проводили измерение объемной усадки, а также удельной поверхности и удельного свободного объема пор по адсорбции азота (БЭТ). В табл. 2 приведены экспериментальные данные для двух серий образцов ПИ АЭ, различающихся строением ангидридной

Таблица 2

Характеристики аэрогелей

№ обр.	Состав	X, % *	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Усадка, % от исх. объема	Удельная, поверхность м <sup>2</sup> /г (БЭТ)	Объем пор, см <sup>3</sup> /г
1	ОДА—БФДА	0	—	—	19,3	0,14
2	ОДА—БФДА—ТАФБ	4	0,050	10,2	44,8	0,28
3.1	ОДА—БФДА—ТАФБ	20	0,055	8,8	166,4	1,56
3.2**	ОДА—БФДА—ТАФБ	20	—	—	44,0	0,27
4	ОДА—БФДА—ТАФБ	50	0,062	7,4	212,9	2,41
5	ОДА—БФДА—ТАФБ	75	—	13,8	267,2	2,75
6	ОДА—БФДА—ТАФБ	100	—	2,7	317,0	3,09
7	ОДА—ПМДА	0	0,141	63,1	267,2	2,205
8	ОДА—ПМДА—ТАФБ	5	0,131	63,9	201,2	1,223
9	ОДА—ПМДА—ТАФБ	20	0,146	63,5	334,5	3,025
10	ОДА—ПМДА—ТАФБ	50	0,141	64,5	179,3	0,946
11	ОДА—ПМДА—ТАФБ	100	0,1420	52,8	263,1	1,821

\* X — процентное содержание ТАФБ (отношение аминогрупп ТАФБ к общему числу аминогрупп, введенных в систему);

\*\* Для сравнения: образец, полученный с заменой растворителя (ДМФА) на ацетон.

Вкладка к статье Р.Н. Базиевой, А.И. Рыжкова, М.О. Костенко, О.О. Паренаго, Н.В. Садовской, А.А. Панина, А.Ю. Цегельской, А.А. Кузнецова  
 «Получение и свойства полиимидных аэрогелей на основе 4,4'-оксидианилина и диангидридов 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбоновой и пиромеллитовой кислот»

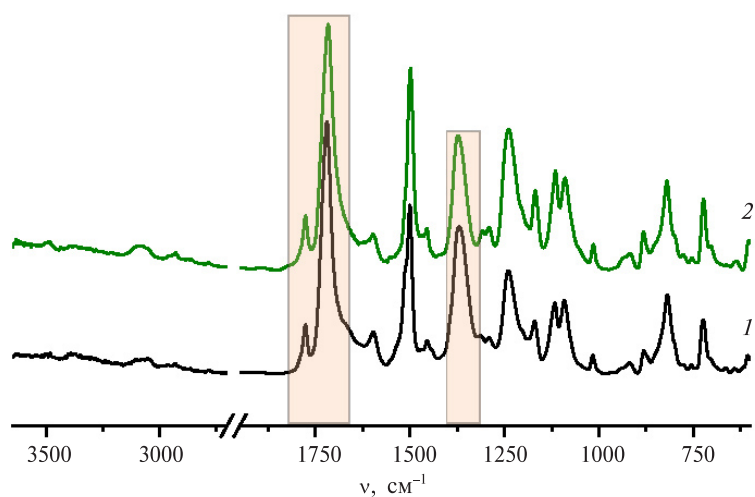


Рис. 3. ИК-спектры ПИ АЭ ПМДА–ТАФБ (1), ОДА–ПМДА–ТАФБ 5 % (2)

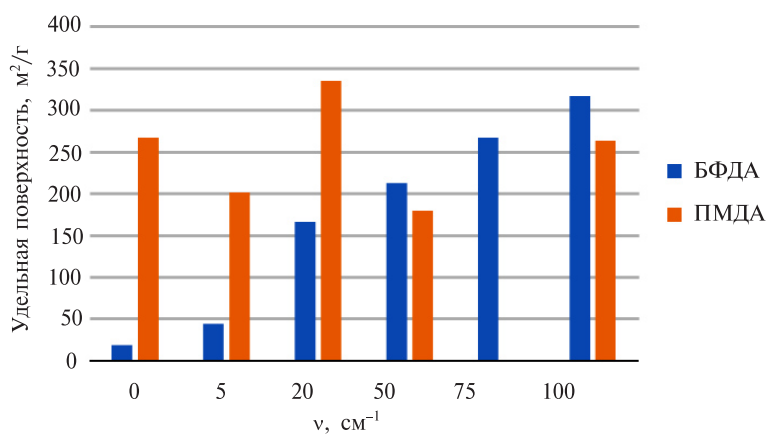


Рис. 4. Зависимость удельной площади поверхности  $S_{уд}$  для аэрогелей серии 1 (ОДА-БФДА) и серии 2 (ОДА-ПМДА) от содержания сшивающего агента ТАФБ

компоненты (ПМДА или БФДА) и относительным содержанием  $X$  сшивающего агента ТАФБ, рассчитанного как отношение количества аминогрупп, введенных в систему в составе ТАФБ, к общему количеству аминогрупп, введенных в реакционную систему в составе (ОДА и ТАФБ) (формула (1)):

$$X = 100 \cdot 3 \cdot [\text{ТАФБ}] / (2 \cdot [\text{ОДА}] + 3 \cdot [\text{ТАФБ}]), \quad (1)$$

где  $[\text{ОДА}]$  и  $[\text{ТАФБ}]$  — мольная концентрация.

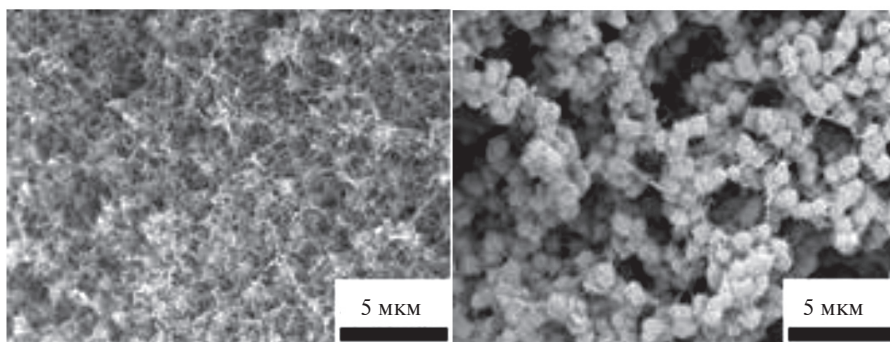
Представляет интерес сравнение данных для образцов ПИ АЭ (образцы 3.1 и 3.2 в табл. 2) одинакового химического состава и с одним и тем же содержанием сшивающего агента ( $X = 20\%$ ), один из которых получен сушкой геля СК-СО<sub>2</sub> без замены растворителя (образец 3.1), другой (образец 3.2) с предварительной заменой ДМФА на ацетон (образец 3.2). Видно, что образец, полученный без замены растворителя, имеет даже большую удельную поверхность, чем образец, полученный с заменой растворителя. Все другие образцы ПИ АЭ (табл. 2) получены сушкой гелей методом СЭФ без замены растворителя.

Из табл. 2 и построенной для наглядности диаграммы (рис. 4, цв. вкладка) видно, что для серии 1 (ОДА-БФДА-ТАФБ) удельная поверхность образцов  $S_{\text{уд}}$  возрастает при увеличении содержания сшивающего агента ТАФБ. Для второй серии ПИ АЭ (ОДА-ПМДА-ТАФБ) такая зависимость отсутствует.

Из приведенных в табл. 2 данных также видно, что объемная усадка образцов при одном и том же содержании сшивающего агента для второй серии (ОДА—ПМДА—ТАФБ) значительно больше, чем для первой серии. При этом величина усадки сравнительно слабо зависит от содержания сшивающего агента как для первой, так и для второй серии образцов. Тот факт, что для аэрогелей на основе ПМДА наблюдаются более высокие значения усадки, отмечался в литературе и ранее, и эта особенность, с нашей точки зрения, связана со строением повторяющегося звена цепи. Действительно, из литературы известно, что, в отличие от имидных фрагментов другого типа, пиромеллитимидный фрагмент имеет планарную структуру, удобную для  $\pi$ - $\pi$ -стекинга. Кроме того, в этой же системе наиболее сильно проявляется межмолекулярное электронодонорно-акцепторное взаимодействие, что подтверждается наличием сильного поглощения полиимида ОДА—ПМДА в видимой области спектра [27]. Вероятно, эта особенность строения повторяющихся звеньев и определяет их выраженную способность к межцепному взаимодействию и, в том числе, к значительной усадке полиимидного геля в процессе его сушки СК-СО<sub>2</sub>.

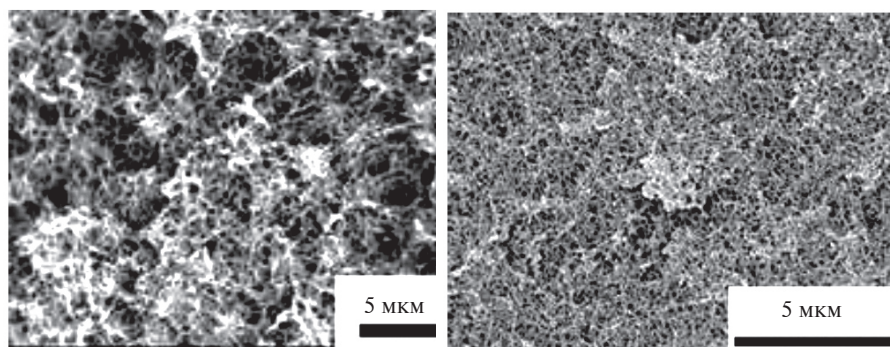
На рис. 5 приведены микрофотографии образца аэрогеля приготовленного сушкой геля СК-СО<sub>2</sub> (рис. 5а, образец 3.1, табл. 2), и полученного с предварительной заменой растворителя — ДМФА на ацетон (рис. 5б, образец 3.2, табл. 2). В первом случае (рис. 5а) наблюдается равномерная сетка со средним размером ячейки 20—30 нм; макропустоты отсутствуют. Для образца 3.2 (рис. 5б) видны вплетенные в единую сетку клубки, наряду с ними имеются макропустоты. Таким образом, образец, полученный СК-сушкой геля без замены растворителя, не только имеет более высокое значение удельной поверхности (табл. 2), но и демонстрирует более однородную мезопористую структуру.

При сопоставлении данных удельной поверхности (табл. 2) и микрофотографий СЭМ, полученных для тех же образцов, обращают на себя внимание результаты для аэрогелей, синтезированных без использования сшивающего агента, то есть для линейных полимеров — образцы 1 и 7 (табл. 2). На



**Рис. 5.** СЭМ-микрофотография образцов аэрогеля состава (ОДА—БФДА—ТАБ (20 %) после сушки СК-СО<sub>2</sub>:

*a* — образец 3.1 (табл. 2), полученный без предварительной замены растворителя; *б* — образец 3.2 (табл.2), полученный с предварительной заменой ДМФА на ацетон



**Рис. 6.** СЭМ-микрофотографии образцов аэрогелей:

*a*) ОДА—БФДА, (образец 1 в табл. 2); *б*) ОДА—ПМДА (образец 7 в табл. 2) после сушки СК-СО<sub>2</sub> без предварительной замены растворителя

СЭМ-микрофотографиях этих образцов (рис. 6 *a,б*) отчетливо видна развитая мезопористая структура; кроме того, образец 7 (ОДА—ПМДА) имеет большое значение удельной поверхности — 230 м<sup>2</sup>/г. Этот результат дает основание полагать, что, по крайней мере, в определенных случаях полиимидные аэрогели с мезопористой структурой и большой удельной поверхностью могут быть получены из гелей, образованных линейными полимерами.

В настоящей работе также исследованы термические свойства синтезированных аэрогелей. На рис. 7 приведены типичные термограммы ТГА на воздухе и в азоте, из которых следует, что полученные полиимидные АЭ имеют примерно такую же термостойкость, как и пленочные образцы такого же химического строения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе методом низкотемпературной поликонденсации 4,4'-оксидаанилина с диангидридом 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбонной кислоты и пиромеллитовым ангидридом в присутствии

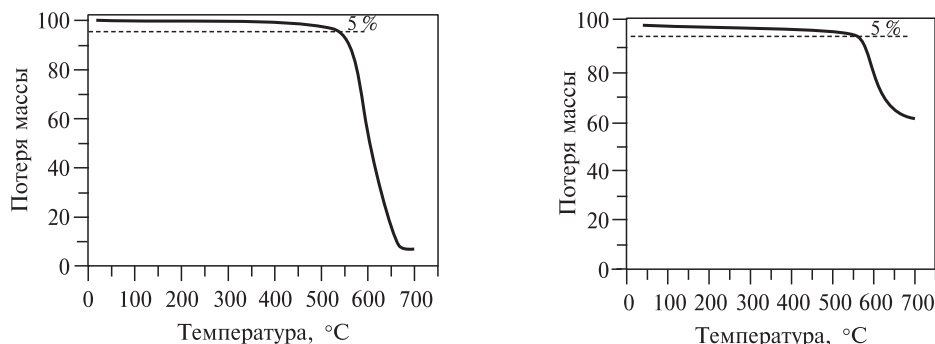


Рис. 7. Термограммы ТГА ПИ АЭ ОДА—ПМДА в атмосфере:

*a* — воздуха; *б* — азота

сшивающего агента 1,3,5-трис-(4-аминофенил)бензола в *N,N*-диметилформамиде с последующей химической имидизацией промежуточно образующейся полиамидокислоты синтезированы полиимидные гели различающиеся степенью сшивки. Сушкой сверхкритическим  $\text{CO}_2$  полученных образцов гелей, синтезированных в диметилформамиде, без стадии замены растворителя, получены две серии полиимидных аэрогелей. Образцы охарактеризованы методами измерения объемной усадки, удельной поверхности и сканирующей электронной микроскопии. Для всех исследованных образцов методом СЭМ подтверждено образование мезопористой морфологической структуры со средним диаметром пор порядка 30 нм. Для серии полиимидных аэрогелей на основе ОДА—БФДА при увеличении содержания сшивающего агента закономерно увеличивается удельная поверхность. Для аэрогелей на основе ОДА—ПМДА подобной зависимости не наблюдается, однако и в этом случае аэрогель с высокой удельной поверхностью порядка  $200 \text{ м}^2/\text{г}$  может быть получен даже в отсутствие сшивающего агента. Наибольшая удельная поверхность  $334 \text{ м}^2/\text{г}$  получена для образца, содержащего 20 % сшивающего агента. Использование СК-сушки геля, полученного в ДМФА, минуя стадию предварительной замены растворителя позволяет существенно сократить общую продолжительность процесса получения полиимидных аэрогелей по сравнению с методиками, применяемыми в большинстве публикаций по данной теме.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghaffari-Mosanenzadeh S., Tafreshi O.A., Karamikamkar S., Saadatnia Z., Rad E., Meysami M., Naguib H.E. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2022. Vol. 304. P. 102646.
2. Guo H., Meador M. A. B., McCorkle L., Quade D. J., Guo J., Hamilton B., Cakmak M. // *ACS applied materials & interfaces*. 2012. Vol. 4. No 10. P. 5422.
3. Ilhan F., Fabrizio E.F., McCorkle L., Scheiman D.A., Dass A., Palczar A., Meador M.B., Johnston J.C., Leventis N. // *J. Mater Chem*. 2006. Vol. 16. № 29. P. 3046.
4. Meador M.A.B., Scherzer C.M., Vivod S.L., Quade D., Nguyen B.N. // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2010. Vol. 2. No 7. P. 2162.
5. Williams J.C., Meador M.A.B., McCorkle L., Mueller C., Wilmoth N. // *Chem Mater*. 2014. Vol. 26. No 14. P. 4163.
6. Diascorn N., Calas S., Sall'ee H., Achard P., Rigacci A. // *J. Supercrit. Fluids*. 2015. Vol. 106. P. 76.
7. Pekala R.W. // *J. Mater Sci*. 1989. Vol. 24. No 9. P. 3221.
8. Kistler S.S. // *Nature*. 1931. Vol. 127. No 3211. P. 741.
9. Meador M.A.B., Alemán C.R., Hanson K., Ramirez N., Vivod S.L., Wilmoth N., McCorkle L. // *ACS applied materials & interfaces*. 2015. Vol. 7. No 2. P. 1240.

10. Teo N., Jana S.C. // *Langmuir*. 2018. Vol. 34. No 29. P. 8581.
11. Teo N., Gu Z., Jana S. // *C. Polymero* 2018. Vol. 157. P. 95.
12. Wu S., Du A., Huang S., Sun W., Zu G., Xiang Y., Zhou B. // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. No 27. P. 22868.
13. Chidambareswarapattar C., Larimore Z., Sotiriou-Leventis C., Mang J.T., Leventis N. // *J. Materials Chem*. 2010. Vol. 20 (43). P. 9666.
14. Malakooti S., Vivod S.L., de Groh K.K., Cashman J. L., Meador M.A.B., Scheiman D., McCorkle L.S. // *Polymer Degradation and Stability*. 2025. Vol. 239. P. 111398.
15. Hou X., Ye C., Gu X., Wang D., Yu D. // *Materials Letters*. 2025. Vol. 399. P. 139060.
16. Fu Y., Ye H., Yuan K., Wang Q., Ge L., Cui S. // *Chem. Engin. J*. 2025. Vol. 314. P. 165304.
17. Smirnova I., Gurikov P. // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. Vol. 134. P. 228.
18. Li M., Wu Z., Chen X., Gan F., Teng C., Li X., Zhang Q. // *Chem. Engin. J*. 2024. Vol. 486. P. 150255.
19. Zhang Q., Wang B., Zhang Y., Liu C., Wang W., Qin X., Wang Z. // *Polymer Degradation and Stability*. 2025. P. 111480.
20. Wang R., Sun J., Zhang R. // *Materials Letters*. 2024. Vol. 371. P. 136882.
21. Guo H., Meador M.A.B., McCorkle L., Quade D.J., Guo J., Hamilton B., Sprow G. // *ACS applied materials & interfaces*. 2011. Vol. 3. No 2. P. 546.
22. Kawagishi K., Saito H., Furukawa H., Horie K. // *Macromolecular rapid communications*. 2007. Vol. 28. No 1. P. 96.
23. Hu R., Chen Y., Zhang C., Jiang S., Hou H., Duan G. // *Progress in Materials Science*. 2024. Vol. 144. P. 101284.
24. Liu H., Wang X., Antwi-Afari M.F., Mi H.Y., Liu C. // *Construction and Building Materials*. 2024. Vol. 437. P. 136961.
25. Baig U., Faizan M., Dastageer M. A. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021. Vol. 297. P. 102525.
26. He J., Machida S., Kishi H., Horie K., Furukawa H., Yokota R. // *J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*. 2002. Vol. 40. № 14. P. 2501.
27. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 307 с.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 24-23-20161.

Использовано оборудование Центра коллективного пользования «Центр исследования полимеров» ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН. Определение морфологии образцов выполнено с использованием оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» КККФ НИЦ «Курчатовский институт». Измерение площади удельной поверхности и объема пор образцов выполнено с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС им. А.В. Топчиева РАН».

---

---

## PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYIMIDE AEROGELS BASED ON 4,4'-OXYDIANILINE AND DIANHYDRIDES OF BENZOPHENONE TETRACARBOXYLIC AND PYROMELLITIC ACIDS

**R.N. Bazieva** — N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0009-0004-2569-8262. E-mail: r.bazieva@ispm.ru

**A.I. Ryzhkov** — N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0001-8362-6217. E-mail: ryzhkov@ispm.ru

**M.O. Kostenko** — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-7151-678X. E-mail: kostenko@supercritical.ru

**O.O. Parenago** — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-4329-3662. E-mail: oparenago@scf-tp.ru

**N.V. Sadovskaya** — Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-5716-5880. E-mail: nataly\_sadovska@mail.ru

**A.A. Panin** — A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-9748-3445. E-mail: panin@ipc.ac.ru

**A.Y. Tsegelskaya** — N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-4604-2295. E-mail: tsegelskaya@ispm.ru

**A.A. Kuznetsov** — N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of RAS, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0001-7527-2869. E-mail: kuznetsov@ispm.ru (*for correspondence*)

---

Two series of polyimide aerogels (PI AEs) based on 4,4'-oxidianiline (ODA) and two dianhydrides were synthesized: 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid (BTDA) and pyromellitic acid (PMDA) by low-temperature polycondensation in dimethylformamide monomers pairs (ODA—BTDA) and (ODA—PMDA) with the addition of a crosslinking agent — 1,2,3-tris-(4-aminophenyl)benzene (TAB), chemical *in situ* imidization in solution, and subsequent drying of the PI gel with a supercritical (SC) fluid — SC-CO<sub>2</sub>. PI AEs with a specific surface area up to  $S_s = 230 \text{ m}^2/\text{g}$  were obtained. The effect of the chemical structure of anhydride and the content of TAFB on the amount of shrinkage and  $S_s$  of synthesized PI AEs has been studied. The morphological structure of PI AEs has been studied by scanning electron microscopy. The  $S_s$  values for PI AEs obtained by drying with preliminary solvent replacement (DMFA) with acetone and without solvent replacement are compared. It has been shown that SK-drying without solvent replacement shows  $S_s$  higher values. Carrying out the SC drying stage without first replacing the solvent significantly reduces the total duration of the PI AEs production process.

**Key words:** polyimides, aerogels, polycondensation, chemical imidization, cyclizing agent, polymer gels supercritical fluids, supercritical drying.

---

The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project 24-23-20161.

## REFERENCES

1. Ghaffari-Mosanenzadeh S., Tafreshi O.A., Karamikamkar S., Saadatnia Z., Rad E., Meysami M., Naguib H.E. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2022. Vol. 304. P. 102646.
2. Guo H., Meador M.A.B., McCorkle L., Quade D.J., Guo J., Hamilton B., Cakmak M. // *ACS applied materials & interfaces*. 2012. Vol. 4. No 10. P. 5422.
3. Ilhan F., Fabrizio E.F., McCorkle L., Scheiman D.A., Dass A., Palczar A., Meador M.B., Johnston J.C., Leventis N. // *J. Mater. Chem*. 2006. Vol. 16. No 29. P. 3046.
4. Meador M.A.B., Scherzer C.M., Vivod S.L., Quade D., Nguyen B.N. // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2010. Vol. 2. No 7. P. 2162.
5. Williams J.C., Meador M.A.B., McCorkle L., Mueller C., Wilmoth N. // *Chem Mater*. 2014. Vol. 26. No 14. P. 4163.
6. Diascorn N., Calas S., Sall'ee H., Achard P., Rigacci A. // *J. Supercrit. Fluids*. 2015. Vol. 106. P. 76.
7. Pekala R.W. // *J. Mater Sci*. 1989. Vol. 24. No 9. P. 3221.
8. Kistler S.S. // *Nature*. 1931. Vol. 127. No 3211. P. 741.

9. Meador M.A.B., Alemán C.R., Hanson K., Ramirez N., Vivod S.L., Wilmoth N., McCorkle L. // ACS applied materials & interfaces. 2015. Vol. 7. No 2. P. 1240.
  10. Teo N., Jana S. C. // Langmuir. 2018. Vol. 34. No 29. P. 8581.
  11. Teo N., Gu Z., Jana S. // C. Polymer. 2018. Vol. 157. P. 95.
  12. Wu S., Du A., Huang S., Sun W., Zu G., Xiang Y., Zhou B. // RSC Advances. 2016. Vol. 6. No 27. P. 22868.
  13. Chidambareswarapattar C., Larimore Z., Sotiriou-Leventis C., Mang J.T., Leventis N. // J. Materials Chem. 2010. Vol. 20 (43). P. 9666.
  14. Malakooti S., Vivod S.L., de Groh K.K., Cashman J. L., Meador M.A.B., Scheiman D., McCorkle L.S. // Polymer Degradation and Stability. 2025. Vol. 239. P. 111398.
  15. Hou X., Ye C., Gu X., Wang D., Yu D. // Materials Letters. 2025. Vol. 399. P. 139060.
  16. Fu Y., Ye H., Yuan K., Wang Q., Ge L., Cui S. // Chem. Engin. J. 2025. Vol. 314. P. 165304.
  17. Smirnova I., Gurikov P. // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 134. P. 228.
  18. Li M., Wu Z., Chen X., Gan F., Teng C., Li X., Zhang Q. // Chem. Engin. J. 2024. Vol. 486. P. 150255.
  19. Zhang Q., Wang B., Zhang Y., Liu C., Wang W., Qin X., Wang Z. // Polymer Degradation and Stability. 2025. P. 111480.
  20. Wang R., Sun J., Zhang R. // Materials Letters. 2024. Vol. 371. P. 136882.
  21. Guo H., Meador M. A. B., McCorkle L., Quade D. J., Guo J., Hamilton B., Sprow G. // ACS applied materials & interfaces. 2011. Vol. 3. No 2. P. 546.
  22. Kawagishi K., Saito H., Furukawa H., Horie K. // Macromolecular rapid communications. 2007. Vol. 28. No 1. P. 96.
  23. Hu R., Chen Y., Zhang C., Jiang S., Hou H., Duan G. // Progress in Materials Science. 2024. Vol. 144. P. 101284.
  24. Liu H., Wang X., Antwi-Afari M.F., Mi H.Y., Liu C. // Construction and Building Materials. 2024. Vol. 437. P. 136961.
  25. Baig U., Faizan M., Dastageer M. A. // Advances in Colloid and Interface Science. 2021. Vol. 297. P. 102525.
  26. He J., Machida S., Kishi H., Horie K., Furukawa H., Yokota R. // J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2002. Vol. 40. №. 14. P. 2501
  27. Bessonov M.I., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Laius L.A. Полиимиды — класс термо-стоикких полимеров. Ленинград: Наука, 1983. 307 с. (in Russ.).
- 
-